

# Preparation of Ni-based nanoparticles by the liquid phase selective deposition method and their formation mechanism

著者	Sarantuya Myagmarjav
号	2
学位授与番号	30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37901">http://hdl.handle.net/10097/37901</a>

氏 名	サラントヤ ミヤグマルジャブ
授 与 学 位	Sarantuya Myagmarjav 博士 (学術)
学 位 記 番 号	学術 (環) 博第 3 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 17 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院環境科学研究科 (博士課程) 環境科学専攻
学 位 論 文 題 目	Preparation of Ni-based nanoparticles by the liquid phase selective deposition method and their formation mechanism
指 導 教 員	東北大学教授 田路 和幸
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 田路 和幸 東北大学教授 村松 淳司 (工学研究科) 東北大学教授 山崎 伸道 東北大学助教授 バラチャンドラン ジャヤデワン

## 論 文 内 容 要 旨

The objective of this study was to develop the novel synthesis method of the Ni-based nanoparticles in liquid-phase. Effects of additive metals (Zn and Co) and supports on their growth mechanism were also studied. As a result, the Ni-based nanoparticles (Ni-Zn nanoparticles and CoNi alloy nanoparticles) were successfully synthesized by using the novel synthesis method, called as “liquid-phase reductive-deposition method” as the application of “liquid-phase reduction method”.

First, I have studied the selective deposition and the characterization of Ni-Zn nanoparticles on the surface of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, with high dispersion rate and the high supporting rate. Ni-Zn nanoparticles with the size of 1-6nm were selectively deposited on the surface of the support material, and there was no nanoparticles irrespectively apart from the TiO<sub>2</sub> surface. Ni in the Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposite was assigned as metallic, although their surface was oxidized under atmospheric condition. On the other hand, Zn and B in nanocomposite were formed as their oxide. The catalytic activity of Ni-Zn nanoparticles was promoted by the selective deposition onto TiO<sub>2</sub> surface, since TiO<sub>2</sub> play an important role in

dispersion and stabilization of the nanoparticles. Also, the addition of Zn clearly promoted the hydrogenation activity of Ni, since the nanoparticle size was decreased with increasing the amount of Zn added, leading to increase in the total catalytic active surface area.

The growth mechanism of the Ni-Zn/TiO<sub>2</sub> nanocomposite synthesized by the liquid-phase reductive-deposition method was also investigated. Ni-Zn nanoparticles were clearly grown from nucleation sites on TiO<sub>2</sub> surface through the direct reduction of adsorbed Ni(AA)<sub>2</sub> by NaBH<sub>4</sub>. The number of nucleation site was increased by Zn addition, since the adsorbed amount of Ni(AA)<sub>2</sub> was promoted. TiO<sub>2</sub> played an important role in dispersion and stabilization of the nanoparticles, and Zn was worked as restricting the growth of the nanoparticles. In addition, it was clearly demonstrated that the growth mechanism of the Ni-Zn nanoparticles was not basically influenced by Zn addition, since the activation energy of this reaction was not changed by the addition of Zn species.

Next, CoNi “alloy” nanoparticles were prepared by the liquid-phase reduction method. Ni and Co in the synthesized nanoparticles was metallic, and both metals were co-existed in one nanoparticle. The ratio of Co/Ni in one nanoparticle showed good agreement with that of starting concentration in the solution. Thus, CoNi “alloy” nanoparticles were successfully synthesized by this method. Crystallization and sintering of CoNi alloy nanoparticles promoted at 200°C and 400°C, respectively. The CoNi alloy nanoparticles had the high magnetic properties, and these magnetizations were almost the same as that of bulk Ni metal (c.a.50emu/g) after crystallization in spite of 5-10nm in size, and that the magnetization after sintering became much higher.

CoNi alloy nanoparticles were also gradually aggregated after reduction of 30 min because of their high surface energy. Hence, CoNi alloy nanoparticles could be stabilized on the surface of various supports by using the liquid-phase reductive-deposition method. Ni and Co in the CoNi/TiO<sub>2</sub> nanocomposite were metallic, and both metals were co-existed in one

nanoparticle, although these ratios of Ni to Co were higher than that of initial concentration in the solution. The CoNi alloy nanoparticles were precipitated at cost of  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  and  $\text{Co}(\text{AA})_2$  on the  $\text{TiO}_2$  surface. Their growths were considered as preference at around the Ni-rich area due to the difference of reduction rate. On the other hand, Ni, Co and CoNi alloy nanoparticles were synthesized and stabilized on the various substrates such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$ . There was no nanoparticle irrespectively apart from the surface of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with large surface area. However, many nanoparticles were found apart from the surface of the substrate with small surface area ( $\text{ZrO}_2$  and  $\text{BaTiO}_3$ ). The loading limitation of the nanoparticles depended on the surface area, but was independent from the surface properties, although the adsorption of metal complexes depended on the isoelectric point of support materials.

# 論文審査結果の要旨

ナノ粒子は近年注目されており、特に触媒や磁性材料への応用が期待される機能性素材である。ところがナノ粒子はその高い表面活性のために、触媒としての使用中に凝集、凝結してしまい、その触媒活性を失うことがあり、このことがナノ粒子の実用化を阻む原因のひとつになっている。一方、従来の触媒調製法（含浸法やイオン交換法等の手法）では、高分散、高担持の両方を満足することはできなかった。そこで、本研究では、液相還元法を基礎にした、Ni 系ナノ粒子合成の新規手法の確立を目的とし、また生成機構と詳細なキャラクターゼーション、さらには磁性材料への応用を目指した Ni-Co 合金ナノ粒子合成をも目的とし検討したものである。

本論文は6章からなる。

第1章は緒論で、Ni 系ナノ粒子合成についてこれまでの研究を概括し、その触媒活性とサイズ、安定性等ナノ粒子の特性との関連について考察を加え、さらに安定性を維持する基本概念について詳述した。その結果として、全く新しいナノ粒子合成手法である、液相還元選択析出法の開発研究を目的とし、さらに Ni 系粒子の安定性の向上と生成機構解明、Co 添加による合金粒子の合成をも目的とした。

第2章はチタニアナノ粒子上への Ni-Zn ナノ粒子の液相還元選択析出法合成について述べている。その結果、担体のチタニア粒子を用いることにより凝集凝結を防止できること、Zn による Ni 成長抑制の効果が明らかとなり、1-オクテンの水素化反応活性は担体の使用、Zn 添加による著しく向上したことを示した。さらに、Ni は金属状態であるのに対し、Zn や不純物の B は酸化物で存在することを明らかにした。

第3章は Ni-Zn ナノ粒子の生成機構について述べている。FT-IR、XRD、TEM、XRF 等の手法により、前駆錯体の Ni アセチルアセトネートが最初にチタニア上に吸着し、その後表面上で還元を受け核生成、粒子成長が起こることを示した。すなわち、溶液内で粒子が生成して凝集によって担体上に析出したのではないこと、粒子数は核生成サイト数に依存すること、Zn は担体表面を改質して Ni 前駆体が吸着しやすくしている他 Ni ナノ粒子同士の凝集をも防止していることなどが明らかとなった。

第4章は Ni-Co ナノ合金粒子合成について述べている。Zn は難還元性のため Ni-Zn 合金粒子は得られなかったが、Co を第二金属として添加し液相還元法を用いて Ni-Co 合金ナノ粒子の合成に成功した。得られた合金ナノ粒子の磁性材料としての特性は Ni 単独のものより非常に優れていることがわかった。

第5章は Ni-Co ナノ合金粒子を種々の担体に液相還元選択析出させた結果について述べている。通常の触媒で使われている担体の中でもチタニアには非常に高分散、高担持率で析出すること、それは吸着挙動で説明できること、さらには本液相還元選択析出法が多く の担体に応用できることなどを示した。

第6章は結論であり、Ni 系ナノ粒子の液相還元選択析出法についてまとめている。以上要するに本論文は、全く新しい材料合成手法である、Ni 系ナノ粒子の液相還元選択析出法を開発し、その生成機構や特性を明らかにし、触媒調製条件を確立し、全く新しい触媒材料を創出したものであり、地球工学、材料工学と環境科学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(学術)の学位論文として合格と認める。